

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Mateja Matić

**UTJECAJ ANTIOKSIDANASA I MIKROVALNOG
ZAGRIJAVANJA NA ODRŽIVOST ULJA CHIE (*Salvia
hispanica* L.)**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, lipanj, 2015.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti
Tema rada je prihvaćena na VIII. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 26. 05. 2015.g.
Mentor: *dr.sc. Tihomir Moslavac, izv.prof.*
Pomoć pri izradi: *Danjela Paulik, tehnički suradnik*

UTJECAJ ANTIOKSIDANASA I MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA NA ODRŽIVOST ULJA CHIE (*Salvia hispanica* L.) Mateja Matić, 211-DI

Sažetak:

U ovom radu istraživao je utjecaj mikrovalnog zagrijavanja na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja chie pri različitim jačinama zagrijavanja i različitim vremenima mikrovalnog zagrijavanja. Također, ispitivan je utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa (ekstrakta ružmarina, ekstrakta zelenog čaja, ekstrakta nara) u udjelu 0,2%, te sintetskog antioksidansa (0,01 %) propil galata. Oksidacijska stabilnost (održivost) ulja chie, sa i bez dodatka antioksidanasa, ispitivana je primjenom mikrovalnog zagrijavanja. Rezultati utjecaja mikrovalnog zagrijavanja pri različitim jačinama i različitim vremenima trajanja zagrijavanja, te utjecaj dodatka prirodnih i sintetskog antioksidansa prikazani su peroksidnim brojem (mmol O₂/kg). Primjenom veće jačine mikrovalnog zagrijavanja dolazi do većeg oksidacijskog kvarenja chia ulja. Porastom vremena trajanja mikrovalnog zagrijavanja dolazi do smanjenja održivosti ulja chie što rezultira porastom peroksidnog broja. Dodatkom ispitivanih antioksidansa u ulje dolazi do promjene održivosti ulja chie. Veću efikasnost zaštite ovog ulja od oksidacije prikazuje ekstrakt ružmarina.

Ključne riječi: Ulje chie, oksidacijska stabilnost, prirodni antioksidansi, sintetski antioksidansi

Rad sadrži: 45 stranice
7 slika
11 tablica
27 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|---|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Andrija Pozderović</i> | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i> | član-mentor |
| 3. doc. dr. sc. <i>Stela Jokić</i> | član |
| 4. izv. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 09. lipnja 2015.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technology
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. VIII held on May 26, 2015..

Mentor: *Tihomir Moslavac*, PhD, associate prof.

Technical assistance: *Daniela Paulik*, technical associate

IMPACT OF ANTIOXIDANTS AND MICROWAVE HEATING TO THE SUSTAINABILITY OF CHIA OIL (*Salvia hispanica* L.) *Mateja Matić*, 211-DI

Summary:

In this paper was investigated the effect of microwave heating on the oxidative stability of cold-pressed oil chie in different strengths of heating and different times of microwave heating. It also examines the influence of natural antioxidants (rosemary extract, green tea extract, pomegranate extract) in the proportion of 0.2%, and synthetic antioxidants (0,01 %) propyl gallate. Oxidation stability (sustainability) chie oil, with and without the addition of antioxidants, was studied by using microwave heating.

The results of the influence of microwave heating in different strength and different time during of heating, and the influence of natural and synthetic antioxidants are shown peroxide number (mmol O₂ / kg). By using a more powerful microwave heating leads to higher oxidative deterioration chia oil. With increasing duration of microwave heating of a reduction in the sustainability of chie oil results in the increase of peroxide number. In addition of tested antioxidants in oil leads to change sustainability chie oil. Bigger efficient of protection of the this oil from oxidation shows rosemary extract.

Key words: Chia oil , oxidative stability , natural antioxidants , synthetic antioxidants

Thesis contains: 45 pages
7 figures
11 tables
27 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|---|------------|
| 1. <i>Andrija Pozderović</i> , PhD, associate prof. | chair |
| 2. <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, associate prof. | person |
| 3. <i>Stela Jokić</i> , PhD, assistant prof. | supervisor |
| 4. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, associate prof.. | member |
| | stand-in |

Defense date: July 09, 2015(e.g. February 20, 2008.)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem mentoru, izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na predloženoj temi, stručnim savjetima, pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela diplomskog rada i pisanju diplomskog rada.

Također hvala tehničarki Danieli Paulik, koja je isto tako svojim stručnim znanjem pomogla pri izradi ovog diplomskog rada.

Posebno hvala mojoj obitelji koja mi je omogućila studiranje i bila podrška cijelo moje studiranje.

Sadržaj

| | |
|--|------------|
| 1. UVOD..... | 2 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Jestiva biljna ulja | 4 |
| 2.2. Podjela i svojstva jestivih biljnih ulja | 7 |
| 2.2.1.Chia ulje..... | 8 |
| 2.3. Vrste kvarenja biljnih ulja..... | 14 |
| 2.4. Stabilizacija biljnih ulja..... | 17 |
| 2.4.1. Antioksidansi..... | 17 |
| 2.4.2. Sinergisti..... | 179 |
| 2.4.3. Prooksidansi | 179 |
| 2.5. Metode određivanja stupnja oksidacije ulja..... | 20 |
| 2.6. Održivost ili oksidacijska stabilnost biljnih ulja | 22 |
| 2.7. Mikrovalno zagrijavanje | 23 |
| 2.7.1. Oksidacijska promjena u biljnim uljima tijekom mikrovalnog zagrijavanja | 234 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 25 |
| 3.1. ZADATAK | 256 |
| 3.2. MATERIJALI I METODE..... | 256 |
| 3.2.1.Materijali..... | 256 |
| 3.2.2.Metode | 257 |
| 3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete ulja | 257 |
| 3.2.2.2. Priprema uzoraka za ispitivanje održivosti ulja..... | 258 |
| 3.2.2.3. Određivanje održivosti biljnih ulja..... | 258 |
| 3.2.2.3.1. Mikrovalno zagrijavanje | 259 |
| 4. REZULTATI | 31 |
| 5. RASPRAVA | 235 |
| 6. ZAKLJUČCI..... | 239 |
| 7. LITERATURA | 41 |

Popis oznaka, kratica i simbola

NMK – nezasićene masne kiseline

MK – masne kiseline

MO – mikroorganizmi

MB – mikrobiološki

SMK – slobodne masne kiseline

AO – antioksidans

ROO• - slobodni radikal peroksida

R• - slobodni radikal masne kiseline

A• - slobodni radikal antioksidansa

BHA – butilhidroksianisol

BHT – butilhidroksitoluen

PG – propil galat

BG – butil galat

OG – oktil galat

DG – dodecil galat

TBHQ – tercijarni butilhidrokinon

Pbr – peroksidni broj

Tbr – tiobarbiturni broj

Abr – Anisidinski broj

OV – oksidacijska vrijednost

KOH – kalijev hidroksid

NaOH – natrijev hidroksid

KI – kalijev jodid

1. UVOD

Danas se za proizvodnju biljnih ulja koristi oko 100 različitih vrsta biljaka, čije sjeme ili plod sadrži od 15 do 70 % ulja, ali samo njih 12 ima veći značaj jer daju količinu ulja koje su ekonomski isplative.

Jestiva ulja, u koja se ubrajaju sve vrste ulja koje se koriste u ljudskoj prehrani, glavni su izvor velike količine energije i opskrbljuju ljudski organizam esencijalnim masnim kiselinama. Zbog navedenoga se moraju dnevno unositi u određenim količinama za pravilan rad svih vitalnih organa.

Osim prehrambenog značenja, biljna ulja imaju važno značenje u proizvodnji farmaceutskih, kozmetičkih i kemijskih proizvoda, pa i u proizvodnji stočne hrane.

Time se potvrđuje koliko značenje imaju jestiva biljna ulja u cjelokupnom životnom procesu.

Biljna ulja, zajedno s mastima i voskovima pripadaju velikoj skupini spojeva koje nazivamo lipidi. Također to su proizvodi s ograničenim rokom trajanja, te su podložni brzim i nepoželjnim kemijskim, mikrobiološkim ili enzimskim promjenama koje dovode do kvarenja ulja. Oksidacijsko kvarenje je najčešći tip kvarenja, a predstavlja proces oksidacije ugljikovodikovog lanca masnih kiselina. Održivost ulja ili oksidacijska stabilnost predstavlja vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. To je proces koji nastaje djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline, a može nastupiti brže ili sporije, ovisno o sastavu ulja, uvjetima čuvanja, prisutnosti sastojaka koji usporavaju ili ubrzavaju reakciju oksidacije.

Hladno prešana biljna ulja proizvode se postupkom prešanja, bez zagrijavanja sirovine, kako bi se održala potpuna kvaliteta i nutritivna vrijednost. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja važna je kvaliteta sirovine. Sirovina, prije nego ode na prešanje mora proći proces čišćenja, sušenja, ljuštenja, usitnjavanja. Sirovo biljno ulje dobiveno prešanjem može se pročišćavati isključivo pranjem sa vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Zadatak ovog diplomskog rada bio je utvrditi kako mikrovalno zagrijavanje pri različitim jačinama zagrijavanja i pri različitim vremenima trajanja zagrijavanja, utječe na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja. Isto tako, zadatak je bio odrediti utjecaj dodatka prirodnih i sintetskih antioksidanasa (ekstrakt ružmarina, ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt nara i propil galata) na promjenu oksidacijske stabilnosti ulja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

Jestiva ulja i masti pripadaju grupi spojeva lipidi (grč. *lipos*-masti). To su organske tvari različite kemijske strukture, netopljive u vodi, a topljive u organskim otapalima (heksan). Lipidi imaju vrlo važnu ulogu, a to su: skladištenje energije, prijenos signala među stanicama i izgradnja bioloških membrana.

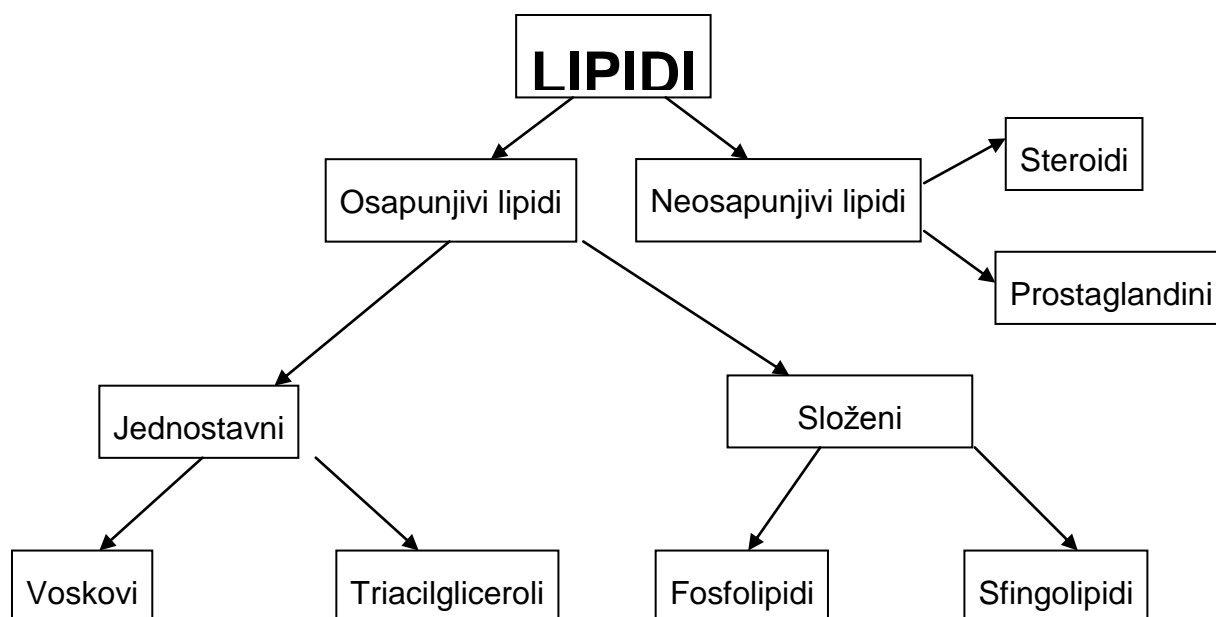
Po strukturi i sastavu biljnog ulja, razlikujemo:

- a) jednostavne lipide,
- b) složene lipide,
- c) derivate lipida.

Jednostavni lipidi su jestiva ulja i masti, te voskovi. Ulja i masti (triacilgliceroli) su kondenzacijski proizvodi jedne molekule alkohola glicerola i triju masnih kiselina (Swern, 1972.). Većinom se javljaju u prirodi, ali ne samostalno već uvijek uz prisutnost manje količine drugih lipida. Voskovi su esteri viših masnih alkohola i viših masnih kiselina.

Složeni lipidi su fosfolipidi, sulfolipidi, lipoproteini, cerebrozidi i dr. Osim glicerola i masnih kiselina, sadrže i negliceridne sastojke kao što su karoteni, liposolubilni vitamini (A, D, E i K), pigmenti, voskovi, masni alkoholi i tragovi metala. Neki od tih negliceridnih sastojaka su poželjni, kao što su karoteni i liposolubilni vitamini, zato što su topljivi u mastima. Među negliceridnim sastojcima ima i nepoželjnih sastojaka, kao što su fosfolipidi (fosfatidi), voskovi i tragovi metala, jer u proizvodnji smanjuju kvalitetu ulja, te se moraju tijekom procesa rafinacije potpuno ukloniti.

Derivati lipida su masne kiseline, alkoholi, steroli, karoteni, vitamini D, E i K. Dobivaju se procesom hidrolize jednostavnih i složenih lipida.



Slika 1. Klasifikacija lipida

Trigliceridi (triacilgliceroli) su esteri triju masnih kiselina i alkohola glicerola, a sadrže i malu količinu negliceridnih sastojaka. Nastali su iz jedne molekule glicerola i tri molekule masne kiseline. Masne kiseline mogu biti iste ili različite. Ako su tri molekule masne kiseline iste nastaju jednostavni trigliceridi, a ako su različite molekule nastaju mješoviti trigliceridi.

Na svojstva triglicerida utječu masne kiseline koje imaju najveći udio u molekuli triglicerida. One su i reaktivni dio molekule triglicerida pa je važno poznavanje kemijskih i fizikalnih karakteristika masnih kiselina.

U prirodnim uljima prevladavaju masne kiseline nerazgranatog (ravnog) lanca, najčešće s parnim brojem C-atoma i jednom karboksilnom skupinom ($-\text{COOH}$). Masne kiseline su slabe organske kiseline, čije molekula sadrži metilnu skupinu ($-\text{CH}_3$) i karboksilnu skupinu ($-\text{COOH}$). Razlikuju se prema broju C-atoma u molekuli, nezasićenosti C-atoma, te broju i položaju dvostrukih veza. U masnim kiselinama, ugljikovodikov lanac može biti kraći ili duži, te razgranuti ili nerazgranuti (ravni).

Prema broju C-atoma u molekuli, masne kiseline se dijele na:

- a) masne kiseline kratkog lanca (do 8 C-atoma),
- b) masne kiseline srednjeg lanca (od 8 do 12 C-atoma)
- c) masne kiseline dugačkog lanca (iznad 12 C-atoma) (Swern, 1972.).

Glavna podjela masnih kiselina je prema stupnju nezasićenosti, te prema tome dijelimo ih na zasićene i nezasićene masne kiseline.

Zasićene masne kiseline (ZMK) su masne kiseline kod kojih je radikal R jednostavan parafinski lanac u kojem je svaki C-atom zasićen. Opća formula im je $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ i ne sadrže dvostruke veze u molekularnom lancu. U prirodnim mastima i uljima dolaze zasićene masne kiseline duljine lanca od 4 C-atoma do 22 C-atoma, a najčešće su: laurinska, miristinska, palmitinska i stearinska masna kiselina.

Tablica 1. Zasićene masne kiseline (ZMK)

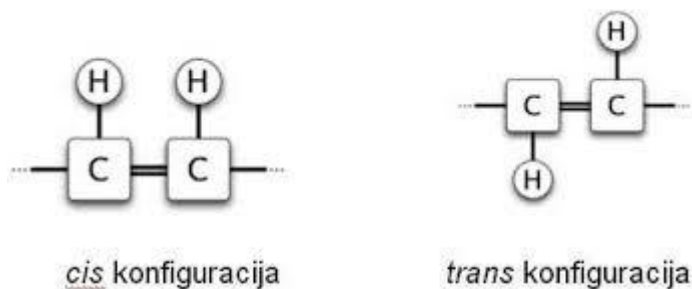
| Naziv masne kiseline | Broj C-atoma | Formula |
|----------------------|--------------|--|
| Laurinska | 12 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ |
| Miristinska | 14 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ |
| Palmitinska | 16 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ |
| Stearinska | 18 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ |

Nezasićene masne kiseline (NMK) su kiseline koje u molekularnom lancu sadrže jednu ili više dvostrukih veza, te ih prema broju dvostrukih veza dijelimo na mononezasićene (jedna dvostruka veza) i polinezasićene (više dvostrukih veza) masne kiseline. Dvostruke veze mogu biti izolirane i konjugirane. Dvostruke izolirane veze su razdvojene s jednom ili više metilenskih skupina, dok su kod dvostrukih konjugiranih veza u susjednom položaju. Najčešće nezasićene masne kiseline su: oleinska, linolna i linolenska.

Tablica 2. Nezasićene masne kiseline (NMK)

| Naziv masne kiselina | Broj C-atoma | Formula |
|----------------------|--------------|---|
| Oleinska | 18:1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ |
| Linolna | 18:2 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ |
| Linolenska | 18:3 | $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ |

Nezasićene masne kiseline mogu biti u *cis* i *trans* obliku koji ovisi o prostornoj strukturi molekule. Razlikuju se po fizikalnim svojstvima, a kemijski sastav oba oblika je isti. *Cis* oblik nezasićene masne kiseline javlja se u prirodi, a *trans* oblik nastaje isključivo tijekom procesiranja, zagrijavanja ili hidrogenacije biljnih ulja (O'Brien, 2004.).



Slika 2. cis i trans konfiguracija (<http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/masne-kiseline>)

Negliceridni sastojci u biljnim uljima dolaze u udjelu do 2 %, izuzetak su ulje pamuka ili soje gdje dolaze u udjelu do 3,5%. Tokoferoli, steroli i fosfolipidi dolaze u svim biljnim uljima, kao i liposolubilni vitamini. Vrlo poželjni negliceridni sastojci su liposolubilni vitamini i karoteni, nepoželjni su voskovi i tragovi metala, dok su neki neutralni (steroli).

2.2. PODJELA I SVOJSTVA JESTIVIH BILJNIH ULJA

Osnovna podjela je prema agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi, stoga mogu biti tekuće (ulja) ili čvrste (masti) strukture. Prema porijeklu sirovine, ulja mogu biti iz mesnatog dijela ploda i ulja iz sjemenki ili koštica. Isto tako podjela može biti na osnovi većinskog udjela masnih kiselina i porijekla sjemena.

Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda:

- maslinovo ulje,
- palmino ulje,
- ulje avokada i dr.

Ulja i masti iz sjemena i ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:

- laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice...),
- masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac...),

Mateja Matić, Utjecaj antioksidanasa i mikrovalnog zagrijavanja na održivost ulja chie

- ulje palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje...),
- ulje oleinske i linolne kiseline (suncokretovo ulje, sezamovo ulje, ulje šafranke, ulje kukuruzne klice, bučino ulje, repičino ulje...),
- ulje linolenske kiseline (laneno ulje, sojino ulje, konoplino ulje, ulje *Camelina sativa*...).

Ulja prema porijeklu biljke:

- ulja iz leguminoza (ulje kikirikija, sojino ulje...),
- ulje krstašica (repičino ulje, ulje slačice-senf), (Volmut, 2010.).

Prema tehnološkom postupku u proizvodnji, ulja se dijele na kategorije (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 41/12):

- rafinirana ulja
- hladno prešana ulja
- nerafinirana ulja

Rafinirana ulja dobivaju se postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja pri čemu obuhvaća procese deguminacije, neutralizacije, bijeljenja, vinterizacije i dezodorizacije, a cilj rafinacije je ukloniti sve nepoželjne sastojke koji smanjuju održivost ulja.

Hladno prešana ulja dobivaju se postupkom prešanja na temperaturi do 50°C, a mogu se provesti i postupci čišćenja, odnosno bistrenja, pranjem vodom, dekantiranje, filtriranje i centrifugiranjem.

Nerafinirana ulja dobivaju se mehaničkim postupcima, prešanjem uz upotrebu topline, a mogu se provesti i postupci čišćenja kao i kod hladno prešanog ulja.

2.2.1. Chia ulje

Chia, biljka danas poznata cijelom svijetu, nekada je bila poznata samo Aztecima i Mayama. Španjolskim osvajanjima ona je bila zabranjena i zamijenjena egzotičnim kulturama za to područje (pšenica i ječam), jer su se njezine sjemenke koristile u vjerskim obredima domorodaca. Vremenom se chia proširila na ostatak Južne Amerike, a najviše se uzgaja u

Argentini, Meksiku i Boliviji. U Argentini i Meksiku je ona ljetno-jesenska biljka, a u Boliviji jesensko-zimska biljka.

Salvia hispanica L., chia je biljka koja se uzgaja dva puta godišnje, a pripada porodici *Labiatae* (usnatice). Ta porodica nosi ime po vjenčiću koji je građen u obliku gornje i donje usne. Može narasti do 1m visine, ima male cvjetove (3-4 mm), plavo-ljubičaste boje koji se razvijaju na rubovima i tako oblikuju kraj svake grančice.



Slika 3. *Salvia hispanica* L., chia

([http://en.wikipedia.org/wiki/Salvia_hispanica#/media/File:Salvia_hispanica_\(10461546364\).jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/Salvia_hispanica#/media/File:Salvia_hispanica_(10461546364).jpg))

Sjemenke chie različite su boje, crne, sive i bijele boje sa tamnijim, nepravilnim mrljama i linijama. Oblik im je ovalan, a veličina 1-2 mm.



Slika 4. Sjemenke chie

(http://en.wikipedia.org/wiki/Salvia_hispanica#/media/File:Semillas_de_Ch%C3%AD.jpg)

Kao kultura, chia zahtijeva slabo održavanje, umjereno plodno i dobro drenirano tlo, u područjima tropske i subtropske klime. Za rast sadnica je potrebna vlaga, ali je netolerantna prema vlažnim tlima i smrzavanju. Sadi se u travnju i svibnju, a bere u listopadu. Zbog male veličine sjemena, preciznost sadnje je važna kako bi se osigurao dobar kontakt između sjemena i tla. Zato se sjemenke sade u rupice u tlu koje je potpuno obrađeno poljoprivrednim strojevima. Za njezin rast kukci i bolesti ne predstavljaju problem, a različiti herbicidi je uništavaju pa tako ne postoji strah da bi se mogla proširiti kao korov.

Chia sjemenke imaju osobinu izrazite hidratacije jer pomiješane s vodom nabubre i povećaju volumen do 3 puta i mogu se koristiti za pripravljanje tradicionalnih jela, palačinki, raznih kolača, juha ili umaka. Kod pripravljanja važno je sjemenke dodati u jelo na kraju kuhanja da se ne bi povišenom temperaturom uništio veći dio hranjivih tvari. Budući da ne sadrži gluten, brašno chie sjemenke može izvrsno poslužiti kao zamjena kod osoba oboljelih od celijakije.

Sjemenke chie su dobar izvor ulja, proteina, masti, ugljikohidrata, prehrambenih vlakana, minerala i vitamina, te polifenolnih spojeva (Ayerza i Coates, 2004.; Capitani i sur., 2012.; Reyes-Caudillo, Tecante, Valdivia-Lopez, 2008.).

Tablica 3. Kemijski sastav osušene sjemenke chie, 100 g (USDA, 2014.)

| Sastojak | Mjerna jedinica | Vrijednost na 100 g |
|--------------------|-----------------|---------------------|
| Energija | kcal | 486 |
| Proteini | g | 16,54 |
| Ukupne masti | g | 30,74 |
| Voda | g | 5,8 |
| Ugljikohidrati | g | 42,12 |
| Prehrambena vlakna | g | 34,4 |

Od ukupnog sadržaja ulja u sjemenki chie koje iznosi od 25 % do 40 %, gotovo 60 % čini ω -3 linolenska kiselina, a 20 % čini ω -6 linolna kiselina. Obje kiseline su esencijalne masne kiseline, potrebne ljudskom organizmu, koje organizam ne može sam sintetizirati već ih moramo unositi hranom. ω -3 masne kiseline su neophodne za rast i razvoj ljudskog tijela, te igraju važnu ulogu u prevenciji i liječenju raznih bolesti.

Tablica 4. Sadržaj masnih kiselina u sjemenki chie (Ayerza i Coates, 2011.)

| Lipidi | Broj C-atoma | Udio (%) |
|----------------------|--------------|----------|
| Palmitinska kiselina | 16:0 | 6,89 |
| Stearinska kiselina | 18:0 | 2,36 |
| Oleinska kiselina | 18:1 | 6,73 |
| Linolna kiselina | 18:2 | 22,5 |
| Linolenska kiselina | 18:3 | 60,35 |

Postoje mnogi faktori koji mogu uzrokovati varijacije u koncentracijama aktivnih spojeva u chia sjemenkama. Jedan od njih je područje uzgoja same biljke. Razlike u okruženju klimatske promjene, raspoloživost nutrijenata, godina uzgoja ili uvjeti tla igraju ključne uloge u varijacijama. Na primjer, sadržaj proteina se smanjuje kako se temperatura zraka povećava. Uočen je inverzni odnos između visine i sadržaja zasićenih masnih kiselina, jer je na niskoj nadmorskoj visini zabilježeno povećanje zasićenih masnih kiselina u područjima gdje je temperatura bila visoka. Istraživanje u Argentini pokazalo je da temperature uveliko pridonose vrsti masnih kiselina u ulju chie. Također je otkriveno da tijekom razvoja sjemena, od travnja do svibnja, porast temperature okoliša dovodi do smanjenja polinezasićenih masnih kiselina.

Postoji još jedan faktor koji može doprinijeti razlikama u kemijskom sastavu, a to je razvojni stadij biljke. Dokazano je da je sadržaj α -linolenske kiseline smanjen za 23% od početne rane faze pa do zrele faze sjemenke.



Slika 5. Biljka chie

Chia sjemenke su odličan izvor B vitamina. Usporedba sadržaja vitamina B sjemenke chie i drugih kultura pokazuje da je sadržaj niacina (B_3) veći nego kod kukuruza, soje i riže, ali je sadržaj vitamina A manji nego kod kukuruza. Sadržaj tiamina (B_1) i riboflavina (B_2) je sličan kao kod riže i kukuruza, ali je manji nego kod soje (Ayerza, 1995.).

Tablica 5. Sadržaj vitamina osušene sjemenke chie, 100 g (USDA, 2014.)

| Vitamin | Mjerna jedinica | Vrijednost na 100 g |
|------------------------------|-----------------|---------------------|
| Tiamin (B ₁) | mg | 0,620 |
| Riboflavin (B ₂) | mg | 0,170 |
| Niacin (B ₃) | mg | 8,830 |
| Vitamin A | µg | 54 |
| Vitamin C | mg | 1,6 |
| Vitamin E (α-tokoferol) | mg | 0,5 |

Sjemenke chie su izvor kalcija, fosfora, magnezija, kalija, željeza, cinka i bakra. Sadrži 13-354 puta više kalcija, 2-12 puta više fosfora i 1,6-9 puta više kalija na 100 g jestive porcije nego pšenica, riža, ječam, zob i kukuruz. Također ima 6 puta više kalcija, 11 puta više fosfora i 4,6 puta više kalija na 100 grama jestive porcije nego što ima mlijeko (USDA, 2001.).

Razina željeza pronađena u chia sjemenki vrlo je visoka i predstavlja neobično visoku razinu za sjemenku. Uspoređujući sadržaj željeza u chia sjemenki s drugim tradicionalnim proizvodima koji su poznati kao bogati izvori željeza, vidimo da chia ima 6; 1,8 i 2,4 puta više željeza na 100 grama jestive porcije nego špinat, leća i goveđe jetrice.

Tablica 6. Sadržaj minerala osušene sjemenke chie, 100 g (USDA, 2014.)

| Mineral | Mjerna jedinica | Vrijednost na 100 grama |
|--------------|-----------------|-------------------------|
| Kalcij, Ca | mg | 631 |
| Željezo, Fe | mg | 7,72 |
| Magnezij, Mg | mg | 335 |
| Fosfor, P | mg | 860 |
| Kalij, K | mg | 407 |
| Natrij, Na | mg | 16 |
| Cink, Zn | mg | 4,58 |

2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Biljna ulja su proizvodi ograničenog vremenskog trajanja na koje utječu kemijske reakcije, enzimski i mikrobiološki procesi. Oni uzrokuju kvarenja koja ovise o vrsti, kvaliteti i uvjetima čuvanja ulja. Posljedice kvarenja su neprijatan okus i miris ulja, narušavaju nutritivnu vrijednost i organoleptična svojstva, pa su štetni po zdravlje i neupotrebljivi za prehranu. Gube se biološki aktivne tvari (esencijalne masne kiseline, provitamini, vitamin i dr.), a stvaraju se i štetne tvari (peroksidi i razni polimeri).

Vrste kvarenja ulja i masti:

- 1) **Enzimski i mikrobiološki procesi** (hidrolitička razgradnja, β -ketooksidacija)
- 2) **Kemijski procesi** (autooksidacija, termooksidacija, fotooksidacija, reverzija) (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

1) Enzimski i mikrobiološki procesi

Da bi došlo do ovakve vrste kvarenja potrebna je prisutnost enzima i mikroorganizama, te odgovarajuća sredina i uvjeti za njihov razvoj (količina vode, pH i optimalna temperatura). Enzimsko kvarenje karakteristično je za ulje i mast u sirovini, a kvarenje mikroorganizmima za neke vrste ulja, masti i proizvode koji sadrže dosta masti (Oštrić-Matijašević, Turkulov, 1980.).

Hidrolitička razgradnja

Do ove razgradnje sastojaka ulja dolazi u prisustvu vode i lipolitičkih enzima (lipaze). U ulju nastaje unutar sjemenke, kao i u izdvojenom ulju ako je u dodiru s vodom ili se čuva u neprikladnim uvjetima. Dolazi do povećanja udjela SMK i nastajanje novih proizvoda razgradnje (mono- i digliceridi i glicerol). Nastaje najčešće u masti i ulju u sirovini, maslacu i margarinu, ali i u masti proizvoda koje sadrže veći postotak vode, kao što su neki mesni i mliječni proizvodi. Usporavanje hidrolitičke promjene može se postići povišenom temperaturom ($>80^{\circ}\text{C}$), kao i snižavanjem temperature ($<20^{\circ}\text{C}$). Dozvoljeni udio SMK u hladno prešanim uljima je 2% izražen kao % oleinske kiseline (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 41/12).

β -ketooksidacija

Ova vrsta kvarenja karakteristična je za ulja i masti u čijem sastavu prevladavaju masne kiseline kraćeg i srednjeg lanca (Oštrić-Matijašević, Turkulov, 1980.). Do kvarenja ulja dolazi djelovanjem plijesni roda *Aspergillus* i *Penicillium* i bakterija *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*. Djelovanjem ovih mikroorganizama nastaju dva produkta: primarni produkti (β -keto kiselina) i sekundarni (metil ketoni) (Mokrovčak, Rade, Štrucelj, 2001.). Biljna ulja kod kojih je došlo do β -ketooksidacije imaju izrazito naglašen neugodan miris i okus po užeglosti, a mogu nastati i žuti, crveni i plavo-zeleni pigmenti koju uzrokuju obojenje masti i ulja (Čorbo, 2008.). Sprječavanje kvarenja postiže se odgovarajućim postupcima koji onemogućavaju razvoj mikroorganizama. Pasterizacija, sterilizacija, promjena pH sredine (≤ 5), dodatak antioksidansa i konzervansa spriječit će ovu vrstu kvarenja.

2) Kemijski procesi

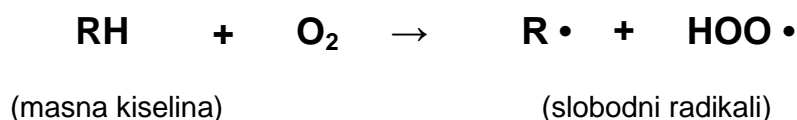
a) Autooksidacija

Do autooksidacije dolazi djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline koje se nalaze u većoj ili manjoj mjeri u svim uljima i mastima. Da bi do tog procesa došlo brže ili sporije, važni su uvjeti čuvanja, sastav ulja i prisustvo sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju

proces. Autooksidaciju ubrzavaju prooksidansi, a usporavaju antioksidansi. Masne kiseline koje sadrže jednu dvostruku vezu, kao i zasićene masne kiseline, puno su otpornije nego nezasićene masne kiseline (Klapec, 2014.). Mehanizam autooksidacije poznat je kao lančana reakcija stvaranja slobodnih radikala koja se odvija u 3 faze: inicijacija, propagacija i terminacija.

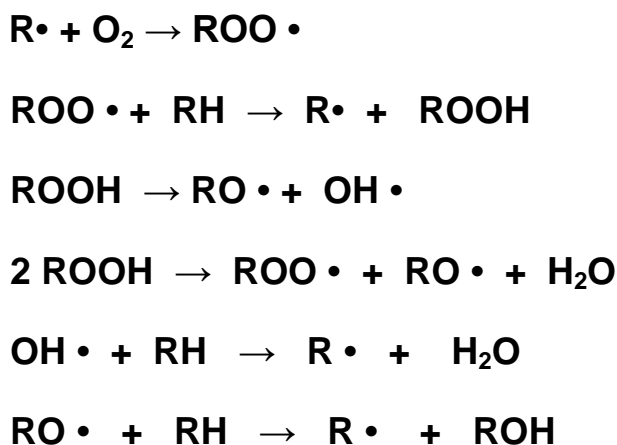
Inicijacija

U ovoj fazi kisik iz zraka djeluje na nezasićene masne kiseline (RH) i pri tome se stvaraju slobodni radikali (R^\bullet) i dolazi do izdvajanja vodika. Faktori koji mogu utjecati na nastanak slobodnog radikala su svjetlost, tragovi metala, radijacija i dr.



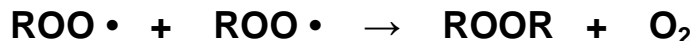
Propagacija

U drugoj fazi dolazi do stvaranja radikala peroksida i hidroperoksida iz slobodnih radikala vezanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina. Hidroperoksidi su primarni produkti oksidacije, vrlo su nestabilni pa se pod utjecajem temperature dalje razgrađuju na slobodne radikale ($\text{RO} \cdot$ i $\text{HO} \cdot$)



Terminacija

Terminacija je završna faza oksidacije u kojoj slobodni radikali reagiraju međusobno i stvaraju polimere ($R \cdot R$ i dr.) koji su stabilni pa usporavaju i završavaju reakcije autooksidacije ulja.



b) Termooksidacija

Do termooksidacije dolazi pri višim temperaturama (> 150° C), uz prisutnost vodene pare i zraka. Pri tome nastaju cikličke masne kiseline, dimeri, polimeri, oksipolimeri i ostali hlapljivi i nehlapljivi spojevi. Povećanjem stupnja polimerizacije povećava se i relativna gustoća, indeks refrakcije i viskoznost ulja, te porast udjela SMK, broja osapunjenja, porast peroksidnog broja, smanjenje jodnog broja, a dolazi i do promjene boje ulja. Što je veći udio nezasićenih masnih kiselina u ulju, nastaje više produkata termooksidacije prilikom zagrijavanja. Najčešća metoda obrade hrane je prženje tijekom kojeg se formiraju senzorske karakteristike hrane. Naročito je važno tijekom prženja odrediti jodni broj jer se sniženjem jodnog broja za 5 % ulje ne može više koristiti (Odak, 2013.). Tijekom prženja se odvijaju kemijske reakcije kao što su hidroliza, polimerizacija i oksidacija.

c) Reverzija

Vrsta kvarenja koja je karakteristična za određena ulja (ulje soje i repice) do kojeg dolazi poslije kraćeg vremena čuvanja. Ulje tada dobije neugodan okus i miris po sirovini, travi ili ribi, osobito kada se zagrijava. Za usporavanje reverzije koristi se djelomična hidrogenacija ulja ili dodatak aditiva (Oštrić-Matijašević, Turkulov, 1980.).

2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Stabilizacija ulja je vrijeme za koje se ona mogu sačuvati od oksidacijskih promjena. Poznavanje stabilnosti ulja je vrlo važno da bi se unaprijed utvrdilo vrijeme tijekom kojeg se ulje može sačuvati bez većih promjena kvalitete. Važniji čimbenici stabilnosti ulja su: sastav ulja, kvaliteta ulja, uvjeti čuvanja, vrsta ambalaže i dr. Isto tako se u ulja mogu dodati aditivi u malim količinama koji povećavaju stabilnost, kao što su antioksidansi i sinergisti.

2.4.1. Antioksidansi

Antioksidansi su kemijske tvari koji sprječavaju promjene u hrani, produljuju trajnost hrane i štite je od kvarenja uzrokovanog oksidacijom. Dva su izvora antioksidanasa, prvi je naš vlastiti organizam koji uz pomoć vitamina i minerala može proizvesti antioksidanse, a drugi je hrana (Yanishlieva i Marinova, 2001.).

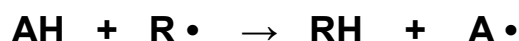
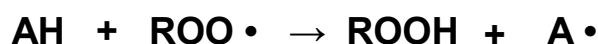
Moraju zadovoljavati slijedeće uvjete:

- dobro se otapati u uljima i mastima,
- aktivno djelovanje pri dodavanju u vrlo malim koncentracijama (0,005 do 0,02 %),
- ne smiju prouzročiti strani okus i miris niti nakon duljeg skladištenja,
- moraju djelovati na proizvod u kojem se nalazi ulje, a ne samo na ulje,
- identifikacija i određivanje antioksidansa mora biti jednostavno,
- ne smiju biti previše skupi (Čorbo, 2008.).

Antioksidansi se dodaju prema zakonskim propisima kao aditivi u hrani u određenoj količini, a obilježeni su slovom E i brojevima od 300 do 340.

Oni sprječavaju tj. usporavaju oksidacijsko kvarenje ulja dvjema reakcijama:

Antioksidans (AH) daje atom vodika koji se veže na slobodni radikal peroksida ($\text{ROO} \cdot$) ili slobodni radikal masne kiseline ($\text{R} \cdot$)



Slobodni radikal antioksidansa ($\text{A} \cdot$) veže se na slobodni radikal ($\text{R} \cdot$) ili ($\text{ROO} \cdot$)



S obzirom na podrijetlo, antioksidansi mogu biti prirodni i sintetski. U prirodne antioksidanse ubrajamo tokoferole, karotenoide, flavanoide, izoflavone, vitamine A, C i E, likopen i lutein, minerale selen i cink, i sve začinske biljke koje sadrže spojeve koji djeluju kao antioksidansi.

U sintetske antioksidanse ubrajamo propil galat (E 310), octil galat (E 311), dodecil galat (312), tercijalni butil hidrokinon (E 319), butilirani hidroksianisol (E 320) i butilirani hidroksitoluen (E 321).

2.4.2. Sinergisti

Sinergisti su kemijske tvari koje nemaju antioksidacijska svojstva, ali poboljšavaju djelovanje antioksidanasa. Najčešći sinergisti su limunska kiselina, očetna kiselina, askorbinska kiselina, lecitin, sulfiti i dr., a dodaju se na kraju procesa dezodorizacije. Tijekom procesa rafinacije i sinergisti i antioksidansi se ponekad potpuno ili djelomično uklanjaju iz sirovog biljnog ulja. Tri su načina djelovanja sinergista:

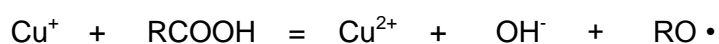
- vežu tragove metala, inaktiviraju ih i sprječavanju prooksidacijsko djelovanje
- sprječavaju djelovanje antioksidansa na razgradnju peroksida vezanjem radikala antioksidansa i sinergista
- daju atom vodika antioksidansu, reduciraju ga i regeneriraju, te produžuju njegovo djelovanje.

2.4.3. Prooksidansi

Prooksidansi su tvari koje prisutne u uljima ubrzavaju proces oksidacije. Djeluju tako da skraćuju ili potpuno uklanjaju inicijalnu fazu autooksidacije i time ubrzavaju proces oksidacije ulja. Najčešći prooksidansi su svjetlost, kisik, tragovi metala, visoka temperatura i neki pigmenti. Svjetlost uzrokuje fotooksidaciju, pri čemu svjetlost nižih valnih duljina ima negativniji učinak nego svjetlost viših valnih duljina. Zbog toga je važna ambalaža ulja jer prozirna plastika ubrzava autooksidaciju, a tamna ambalaža je nepropusna za svjetlost.

Koncentracija otopljenog kisika u ulju je bitna za oksidacijsku stabilnost ulja. Veća koncentracija kisika smanjuje oksidacijsku stabilnost, zato je važno spriječiti otapanje kisika u ulju.

Tragovi metala su prooksidansi samo u slučajevima kada su već nastali hidroperoksidi pa dolazi do oksidacije iona metala i stvaranja hidroksilnih iona i slobodnih radikala.



Nastali slobodni radikali stvaraju dalje lančanu reakciju oksidacije.

Mateja Matić, Utjecaj antioksidanasa i mikrovalnog zagrijavanja na održivost ulja chie

Visoke temperature ubrzavaju autooksidaciju ulja i razgradnju hidroperoksida. To je najviše izraženo kod biljnih ulja sa visokim udjelom višestruko nezasićenih masnih kiselina. Snižanjem temperature autooksidacija se smanjuje, ali se ne može u potpunosti spriječiti.

Prooksidacijsko djelovanje imaju neki pigmenti kao što su karotenoidi i klorofili. Oni uz prisutnost svjetla djeluju prooksidativno, a u mraku kao antioksidansi tj. sinergisti.

2.5. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE ULJA

Metode određivanje stupnja oksidacije služe za izražavanje vrijednosti primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja. Za određivanje stupnja oksidacije ulja potrebno je primijeniti nekoliko metoda, a to su: senzorske, kemijske i fizikalne metode.

Senzorske metode

One se temelje na određivanju pojave neprijatnog, užeglog mirisa i okusa koji su uzrokovani nastankom sekundarnih produkata oksidacije. Zbog toga ulja imaju neugodan i užegnuto miris i okus.

Kemijske metode

Peroksidni broj (Pbr)

To je jedna od najviše primjenjivanih metoda za određivanje stupnja oksidacije. Peroksidni broj pokazuje količinu hidroperoksida kao primarnih produkata autooksidacije i izražava se u mmol O₂/kg. Određuje se tako da se uzorak ulja otopi u smjesi ledene octane kiseline i kloroforma, promiješa se, doda se kalijev jodid (KI) i jednu minutu se homogenizira rukom. Uzorak se zatim razrijedi prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, a kao indikator se dodaje škrob. Tako se djelovanjem peroksida oslobađa jod iz otopine KI koji se zatim određuje titracijom sa natrij-tiosulfatom (Na₂S₂O₃).

Peroksidni broj predstavlja broj mL 0,01 M otopine Na₂S₂O₃ koja je potrebna za redukciju one količine joda koju oslobodi 1 g ulja iz KI. Izražava se prema formuli:

$$Pbr = (V_1 - V_0) \times 5 / m \quad [\text{mmol O}_2 / \text{kg}] \quad (1)$$

V₁ – volumen otopine Na₂S₂O₃ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL)

V₀ – volumen otopine Na₂S₂O₃ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju slijepe probe (mL)

m – masa uzorka ulja (g)

Određuje se standardnom metodom, jodometrijsko određivanje točke završetka prema zahtjevima norme HRN EN ISO 3960 (HZN, 2007.).

Anisidinski broj (Abr)

Anisidinski broj pokazuje količinu sekundarnih produkata oksidacije (Dimić i Turkulov, 2000.). Često se koristi za ispitivanje kvalitete sirovih i jestivih ulja jer omogućuje bolju procjenu ulja. Određuje se standardnom metodom ISO 6885, pod nazivom Određivanje anisidinskog broja (ISO, 2006.), a temelji se na reakciji p-anisidina sa višim nezasićenim aldehydima u kiselom mediju, pri čemu nastaju Schiff-ove baze koje apsorbiraju u UV području na valnoj duljini od 330 do 350 nm.

Izražava se prema formuli, izražen kao 100 puta apsorbancija 1% otopine na 350 nm:

$$Abr = 100 \times 0,01025 / m \times [1,2 \times (A_1 - A_2 - A_0)] \quad (2)$$

m – masa uzorka (g)

A_0 – apsorbancija otopine uzorka za ispitivanje koji nije reagirao

A_1 – apsorbancija otopine uzorka za ispitivanje koji je reagirao

A_2 – apsorbancija slijepe probe

Totox broj

Totox broj ili oksidacijska vrijednost je količina primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja. Izračunava se prema formuli:

$$OV = 2 Pbr + Abr \quad (3)$$

Tiobarbiturni broj (TB)

Tiobarbiturni broj se određuje tako što tiobarbiturna kiselina reagira s malonaldehydom koji se formirao tijekom oksidacijskog cijepanja višestruko nezasićenih masnih kiselina, pri čemu se stvaraju crvena i žuta boja.

Fizikalne metode

Danas se koriste razne fizikalne metode za procjenu stupnja oksidacije biljnih ulja i masti što je prikazano u **Tablici 7**.

Tablica 7. Fizikalne metode i ispitivani parametar za procjenjivanje stupnja oksidacije ulja i masti (Dimić i Turkulov, 2000.).

| Fizikalne metode | Ispitivani parametar |
|---------------------------|---|
| UV – spektrofotometrija | Konjugirani dieni/trieni |
| IR – spektrofotometrija | Primarni i sekundarni produkti oksidacije |
| NMR (nukl.magn.rezonanca) | Hidroperoksidi i alkoholi |
| Fluorescencija | Karbonilni spojevi i keton |
| Plinska kromatografija | Hlapljivi spojevi |
| HPLC | Malonaldehid i sekundarni produkti |
| Indeks refrakcije | Primarni i sekundarni produkti oksidacije |
| Polarografija | Hidroperoksidi |
| Kulometrija | Hidroperoksidi |
| Kolonska kromatografija | Polimeri |

2.6. ODRŽIVOST ILI OKSIDACIJSKA STABILNOST BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost ulja se definira kao vrijeme tijekom kojeg se ulja mogu očuvati od procesa autooksidacije. Poznavanje održivosti ulja važno je zbog definiranja roka trajanja i određivanja vremena u kojem se proizvodi mogu čuvati bez promjene kvalitete. Ovisi o vrsti ulja, tj. o sastavu masnih kiselina jer polinezasićene masne kiseline oksidiraju puno brže nego mononezasićene i zasićene masne kiseline.

Za određivanje oksidacijske stabilnosti koristi se više metoda koje daju ukupne podatke, a temelje se na ubrzanoj oksidaciji ulja utjecajem jednog ili više čimbenika. Najveću primjenu imaju: Schaal-Oven test, Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method) i rancimat test.

Schaal-Oven test

To je jedna od najstarijih i najjednostavnijih analitičkih metoda kojom se ispituje održivost ulja. Provodi se tako da se uzorci ulja zagrijevaju u termostatu (ili u sušioniku) pri temperaturi od 60° C ili 63° C i prati se porast peroksidnog broja ili senzorske promjene u određenim vremenskim razmacima. Rezultati ovog testa prikazuju se kao:

- vrijednost Pbr nakon određenog vremena držanja uzorka (u danima) pri temperature od 63° C (jestiva ulja obično četiri dana),
- broj dana u kojima se postiže određena, unaprijed utvrđena vrijednost Pbr,
- vrijeme u danima za koje se pojavi užeglost utvrđena senzorskim ispitivanjem.

Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method)

Ovaj test se provodi tako što se uzorci ulja zagrijevaju na 98° C, a kroz njih prolazi struja zraka u Swift aparatu. Uzorci ulja uzimaju se u određenim vremenskim razmacima i određuje im se vrijednost Pbr-a dok ne dostigne razinu na kojoj je vidljivo kvarenje. Peroksidni broj nakon 8 sati ove metode mora biti manji od 5 mmol O₂/kg.

Rancimat test

Rancimat test je analitička metoda kojom se održivost ulja određuje primjenom Rancimat uređaja u kojem, pri povišenoj konstantnoj temperaturi (100, 110, 120° C) i uz konstantan dovod zraka, dolazi do ubrzane oksidacije ulja. Vrijeme indukcije, odnosno indukcijski period (sati), pokazuje koliko je ulje otporno prema oksidaciji, što je vrijeme indukcije dulje, ulje ima bolju održivost ili oksidacijsku stabilnost.

2.7. MIKROVALNO ZAGRIJAVANJE

Mikrovalno zagrijavanje je metoda koja se primjenjuje u različitim procesima prehrambene industrije. Razlikuje se od konvencionalnih metoda zagrijavanja (konvekcija, kondukcija, radijacija) koje ovise o polaganom kretanju topline od površine materijala do njegove unutrašnjosti. Kod mikrovalnog zagrijavanja elektromagnetsko polje zagrijava cijeli materijal istodobno, može biti veoma brzo, a do zagrijavanja dolazi gotovo trenutačno. Ostale prednosti su veća brzina sušenja, jednoliko zagrijavanje materijala, djelotvorna ušteda energije, bolja i brža kontrola zagrijavanja i poboljšana kvaliteta produkta.

Mikrovalovi su elektromagnetski valovi visoke frekvencije (između 300 MHz i 30 GHz) koji daju energiju molekulama u vodi, ulju i masnoćama te uzrokuju trenje koje proizvodi toplinu. Prijenos topline ovisi o stupnju pobuđenosti molekula u mediju i frekvenciji polja kojem je taj medij izložen. Količina topline ovisi o brzini trenja. Kod zagrijavanja mikrovalovima toplina se stvara u hrani i zatim se širi prema van. Vrijeme zagrijavanja je kraće jer se energija iskorištava u cijelosti.

Mikrovalno zagrijavanje zasniva se na dielektričnim svojstvima koje se rezultira iz kretanja dipolarnih molekula i njihovoj orijentaciji prema brzo promjenjivom električnom polju čime nastaje toplina trenja. Kod mikrovalnog zagrijavanja, dielektrična svojstva imaju veliko značenje, to su relativna dielektrična konstanta i relativni gubitak dielektričnosti (Lovrić, 2003.). Relativna dielektrična konstanta je sposobnost materijala da zadržava energiju, a relativni gubitak dielektričnosti je sposobnost materijala da gubi energiju. Voda, ulje i masti pri mikrovalnom zagrijavanju apsorbiraju mikrovalove koji daju energiju molekulama i uzrokuju trenje koje proizvodi toplinu. Važno je naglasiti da biljna ulja imaju mnogo manji faktor gubitka dielektričnosti i upola manju specifičnu toplinu nego voda. Zato će proizvod bogat uljem trebati slabije dovodenje topline za zagrijavanje.

2.7.1. Oksidacijska promjena u biljnim ulja tijekom mikrovalnog zagrijavanja

U biljnim uljima mikrovalnim zagrijavanjem u većoj količini nastaju slobodni radikali jer mikrovalovi prodiru u dubinu materijala i zagrijavaju ga. Oksidacijske promjene tijekom mikrovalnog zagrijavanja ovise o udjelu polinezasićenih masnih kiselina, a razina slobodnih masnih kiselina je povećana. Ovakvo zagrijavanje dovodi do povećane razgradnje nutritivnih spojeva, smanjena je oksidacijska stabilnost ulja, a trigliceridi i digliceridi, u prisutnosti vode, skloni su toplinskoj hidrolizi.

Različita istraživanja provedena su za ispitivanje učinka zagrijavanja mikrovalovima na porast udjela slobodnim masnim kiselinama (SMK) u biljnom ulju. Dokazano je u većini rezultata blagi porast udjela slobodnih masnih kiselina (SMK) u odnosu na konvencionalne metode zagrijavanja (konvekcija, kondukcija, radijacija). Isto tako, provedena istraživanja pokazuju da se pri mikrovalnom zagrijavanju znatno povećava vrijednost peroksidnog broja (Pbr).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak

Zadatak istraživanja ovog diplomskog rada je ispitati utjecaj mikrovalnog zagrijavanja (snaga zagrijavanja i vrijeme tretiranja) na oksidacijsku stabilnost ili održivost hladno prešanog ulja chie. Također će se ispitati utjecaj dodatka pojedinog antioksidansa na promjenu stabilnosti hladno prešanog ulja chie.

Kod istraživanja su korištene standardne metode i određeni su početni parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, voda i netopljive nečistoće.

U ispitivanju je korištena mikrovalna pećnica firme Samsung, model MW 73E.

3.2. Materijali i metode

3.2.1. Materijali

Materijal korišten u ovom radu je hladno prešano ulje chia sjemenke (*Salvia hispanica* L.), svježe proizvedeno u laboratoriju Prehrambeno-tehnološkog fakulteta na kolegiju Tehnologija ulja i masti.

ANTIOKSIDANSI

Ekstrakt ružmarina tip OxyLess CS

Antioksidans je ekstrakt dobiven od listova ružmarina (*Romarinus officinalis* L.) i u praškastom je obliku. Udio karnosolne kiseline je od 18 do 22 %, a suhi ekstrakt je od 92 do 98 %. Proizveden je u firmi Naturex, Francuska. Zaštitni faktor (PF) je >12. U ispitivanju je upotrijebljen antioksidans u udjelu 0,2 % računato na masu ulja.

Ekstrakt zelenog čaja

Antioksidans je ekstrakt dobiven iz lišća biljke *Camellia sinensis* L. i u praškastom je obliku. Udio epigalokatehin galata (EGCG) veći je od 45 %, udio kofeina manji je od 0,5 %, udio katehina veći je od 80 % i udio ukupnih polifenola veći je od 98 %. Proizvođač je firma Naturex, Francuska. U ispitivanju je upotrijebljen antioksidans u udjelu 0,2 % računato na masu ulja.

Ekstrakt nara

Antioksidans je ekstrakt dobiven iz voća nara (*Punica granatum* L.) i u praškastom je obliku. Udio suhog ekstrakta je veći od 95 %, a sadrži više od 10 % elagične kiseline. Proizvođač je firma Naturex, Francuska. U ispitivanju je upotrijebljen antioksidans u udjelu 0,2 % računato na masu ulja.

Propil galat

To je sintetski antioksidans, propilni ester galne kiseline koji je prirodni biljni fenolni spoj. U ispitivanju je upotrijebljen antioksidans u udjelu 0,01 % računato na masu ulja.

3.2.2. Metode**3.2.2.1. Određivanje parametara kvalitete ulja****Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)**

Ulje uvijek sadrži osim masnih kiselina koje su vezane u triacilglicerole i određenu količinu slobodnih masnih kiselina. Udio slobodnih masnih kiselina ovisi o sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja. Količine SMK u ispitivanom ulju određene su standardnom metodom (ISO 660), a rezultat se izražava kao % oleinske kiseline prema formuli:

$$\text{SMK (\% oleinske kiseline)} = V \times c \times M / 10 \times m \quad (4)$$

V – volumen utrošene otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka (mL)

c – koncentracija otopine natrij-hidroksida za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$

M – molekulska masa oleinske kiseline, $M = 282 \text{ g/mol}$

m – masa uzorka ulja za ispitivanje

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj pokazuje količinu hidroperoksida kao primarnih produkata autooksidacije i izražava se u mmol O_2/kg . Određuje se tako da se uzorak ulja otopi u smjesi ledene octane kiseline i kloroforma, promiješa se, doda se kalijev jodid (KI) i jednu minutu se homogenizira rukom. Uzorak se zatim razrijedi prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, a kao

Mateja Matić, Utjecaj antioksidanasa i mikrovalnog zagrijavanja na održivost ulja chie

indicator se dodaje škrob. Tako se djelovanjem peroksida oslobađa jod iz otopine KI koji se zatim određuje titracijom sa natrij-tiosulfatom ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Peroksidni broj predstavlja broj mL 0,01 M otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koja je potrebna za redukciju one količine joda koju oslobodi 1 g ulja iz KI. Izražava se prema formuli:

$$\text{Pbr} = (V_1 - V_0) \times 5 / m \quad [\text{mmol O}_2/\text{kg}] \quad (5)$$

V_1 – volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL)

V_0 – volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju slijepe probe (mL)

m – masa uzorka ulja (g)

Određuje se standardnom metodom, jodometrijsko određivanje točke završetka prema zahtjevima norme HRN EN ISO 3960 (HZN, 2007.).

3.2.2.2. Priprema uzoraka za ispitivanje održivosti ulja

U čašice od 100 mL izvaže se po 50 g ulja i zagrijava na magnetskoj mješalici do temperature 70° C. Nakon postignute temperature u ulje se dodaje određena količina antioksidansa (% računato na masu ulja) i nastavlja se zagrijavati 30 minuta uz stalno miješanje na temperature od 70 do 80° C. Presipati pripremljene uzorke u petrijeve zdjelice promjera 9 cm i staviti u mikrovalnu pećnicu određene snage. Nakon što se izvade uzorci, izmjeri se temperature i uzorkuje 1 g ulja u dvije paralele. Te iste uzorke vratiti u mikrovalnu na još 5 minuta tretiranja mikrovalovima i ponavljati postupak svakim 5 minuta narednih 25 minuta što je ukupno vrijeme ispitivanja održivosti ulja.

3.2.2.3. Određivanje održivosti biljnih ulja

Da bi se ulje chie moglo sačuvati od jače izraženog oksidacijskog kvarenja bez bitnih promjena njegove kvalitete, potrebno je poznavati njegovu održivost ili oksidacijsku stabilnost. Tako se unaprijed može odrediti vrijeme za čuvanje ulja chie bez bitnih promjena kvalitete. Ispitivanje održivosti ulja chie provedeno je mikrovalnim zagrijavanjem kod različitih parametara tretiranja.

3.2.2.3.1. Mikrovalno zagrijavanje

Utjecaj mikrovalova na stabilnost ulja

a) Utjecaj jačine zagrijavanja (snage uređaja)

Ispitivani uzorak hladno prešanog ulja chie zagrijava se u mikrovalnoj pećnici pri različitim snagama (180 W, 300 W i 450 W) u vremenu trajanja od 5 minuta. Za svaku sljedeću ispitanu snage koristi se novi uzorak ulja chie te se prati njegova otpornost prema oksidacijskom kvarenju kod datih uvjeta testa.

b) Utjecaj vremena zagrijavanja

Ispitivani uzorak hladno prešanog ulja chie zagrijava se u mikrovalnoj pećnici u različitim vremenima trajanja zagrijavanja (5, 10, 15, 20 i 25 minuta) pri konstantnoj snazi uređaja od 300 W. Za svako pojedinačno vrijeme zagrijavanja koriste se novi uzorci ovog ulja.

4. REZULTATI

Tablica 8. Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja chie

| PARAMETARI KVALITETE | |
|--|------|
| Peroksidni broj (Pbr), mmol O ₂ /kg | 0,25 |
| Slobodne masne kiseline (SMK), % | 0,73 |
| Voda, % | 0,06 |
| Netopljive nečistoće, % | 0,08 |

Tablica 9. Rezultati određivanja karakteristika za identifikaciju hladno prešanog ulja chie

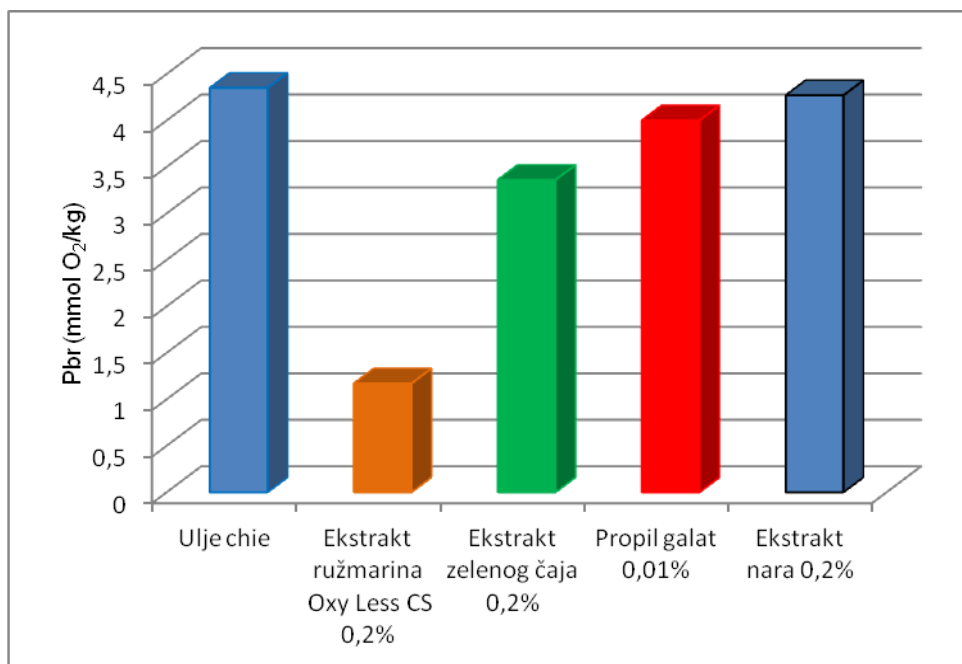
| | Hladno prešano ulje chie |
|-------------------------------------|--------------------------|
| Jodni broj (g I ₂ /100g) | 214,12 |
| Saponifikacijski broj (mg KOH/g) | 227,46 |

Tablica 10. Utjecaj vremena i temperature mikrovalnog zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja chie, sa i bez dodanog antioksidansa

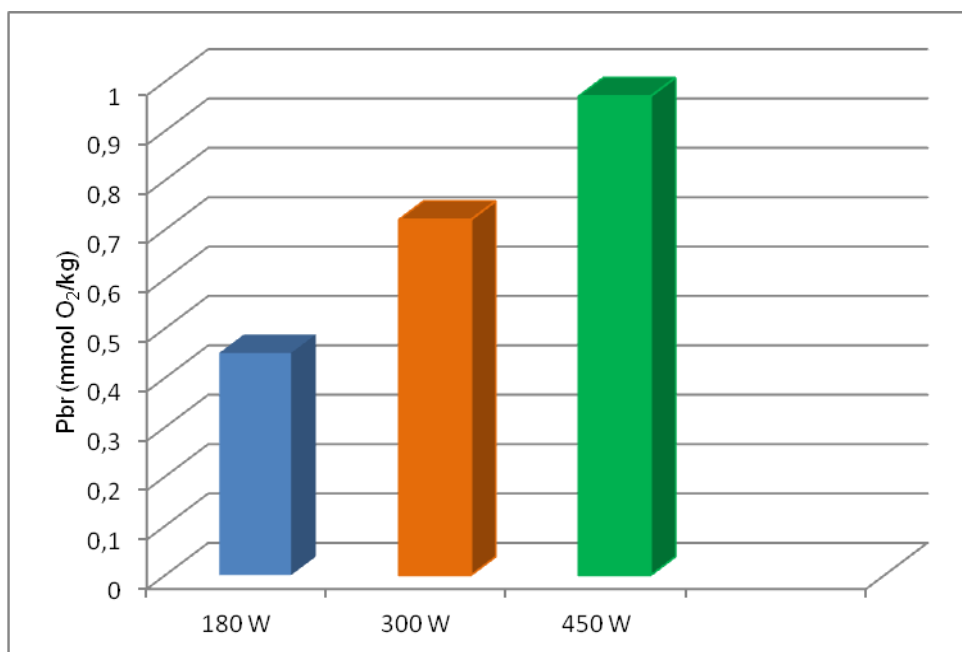
| Uzorci | Koncentracija antioksidans (%) | | Vrijeme mikrovalnog zagrijavanja (min) | | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--|------|------|------|------|
| | | | 5' | 10' | 15' | 20' | 25' |
| Ulje chie | T (°C) | | 74 | 105 | 122 | 129 | 131 |
| | - | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,71 | 0,76 | 1,47 | 2,63 | 4,35 |
| Ekstrakt zelenog čaja | T (°C) | | 77 | 104 | 119 | 128 | 128 |
| | 0,20% | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,46 | 0,51 | 1,02 | 1,55 | 3,36 |
| Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less CS) | T (°C) | | 75 | 102 | 121 | 128 | 130 |
| | 0,20% | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,5 | 0,48 | 0,71 | 0,97 | 1,17 |
| Ekstrakt nara | T (°C) | | 76 | 107 | 122 | 130 | 129 |
| | 0,20% | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,43 | 0,69 | 1,34 | 2,37 | 4,27 |
| PG (propil galat) | T (°C) | | 76 | 106 | 118 | 127 | 129 |
| | 0,01% | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,43 | 0,47 | 1,11 | 2,14 | 4 |

Tablica 11. Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja, kod konstantnog vremena od 5 min, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja chie, sa i bez dodanog antioksidansa

| Uzorci | Koncentracija antioksidansa (%) | | Snaga mikrovalnog zagrijavanja (W) | | |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|
| | | | 180 W | 300 W | 450 W |
| Ulje chie | T (°C) | | 49 | 76 | 101 |
| | - | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,45 | 0,72 | 0,97 |
| Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less CS) | T (°C) | | 52 | 77 | 103 |
| | 0,20% | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,26 | 0,49 | 0,71 |
| Ekstrakt zelenog čaja | T (°C) | | 50 | 78 | 104 |
| | 0,20% | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,34 | 0,45 | 0,48 |
| Ekstrakt nara | T (°C) | | 53 | 78 | 102 |
| | 0,20% | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,45 | 0,48 | 0,94 |
| PG (propil galat) | T (°C) | | 54 | 76 | 101 |
| | 0,01% | Pbr (mmol O ₂ /kg) | 0,43 | 0,45 | 0,74 |



Slika 6. Utjecaj dodatka antioksidansa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja chie nakon 25 min mikrovalnog zagrijavanja kod snage 300 W



Slika 7. Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja, kod konstantnog vremena od 5 min, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja chie bez dodanog antioksidansa

5. RASPRAVA

U **Tablici 8** prikazani su osnovni parametri kvalitete svježe proizvedenog hladno prešanog ulja chie. Dobivene vrijednosti peroksidnog broja (Pbr), slobodnih masnih kiselina (SMK), udjela vode i netopljivih nečistoća ukazuju na to da je ispitivano ulje odlične kvalitete. Izračunate vrijednosti ovih parametara su u skladu sa Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12).

U **Tablici 9** prikazani su rezultati određivanja karakteristika za identifikaciju hladno prešanog ulja chie. Dobivena je vrijednost jodnog broja 214,12 (g I₂/100 g) i saponifikacijskog broja 227,46 (mg KOH/g).

Rezultati ispitivanja utjecaja vremena i temperature mikrovalnog zagrijavanja, kod konstantne snage uređaja 300 W, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja chie, sa i bez dodanog antioksidansa, prikazani su u **Tablici 10**. Mikrovalnim zagrijavanjem ulja chie (kontrolni uzorak) u vremenskim intervalima 5, 10, 15, 20 i 25 minuta došlo je do postepenog porasta vrijednosti peroksidnog broja (Pbr) i temperature ulja. Početna vrijednost Pbr ulja prije ispitivanja oksidacijske stabilnosti bila je 0,25 mmol O₂/kg, a mikrovalnim zagrijavanjem nakon 25 minuta postignuta je vrijednost 4,35 mmol O₂/kg ulja.

Dodatkom pojedinačnog ispitivanog prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (OxyLessCS), ekstrakta zelenog čaja i ekstrakta nara udjela 0,2 % u ulje chie došlo je do smanjenja vrijednosti Pbr tijekom ispitivanja vremena mikrovalnog zagrijavanja na stabilnost ulja u odnosu na kontrolni uzorak. Ovo sniženje Pbr nakon 25 minuta zagrijavanja mikrovalovima ukazuje na to da ispitivani prirodni biljni ekstrakti imaju antioksidacijski učinak te povećavaju otpornost ovog ulja prema oksidacijskom kvarenju.

Najveća efikasnost zaštite ulja chie od oksidacijskog kvarenja postignuta je dodatkom ekstrakta ružmarina (0,2 %) jer je nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja dobivena najniža vrijednost Pbr (1,17 mmol O₂/kg). Ekstrakt zelenog čaja (0,2 %) pokazuje veću zaštitu ulja chie od oksidacijskog kvarenja (Pbr nakon 25 minuta zagrijavanja je 3,36 mmol O₂/kg) u odnosu na dodatak ekstrakta nara (0,2 %) gdje je Pbr 4,27 mmol O₂/kg.

Dodatkom sintetskog antioksidansa propil galata (0,01 %) u ulje chie postiže se veća efikasnost zaštite ulja od oksidacije (Pbr nakon 25 minuta zagrijavanja je 4,00 mmol O₂/kg) u odnosu na primjenu ekstrakta nara koji dovodi do neznatne zaštite ovog ulja. Također, porastom vremena trajanja mikrovalnog zagrijavanja sa 5 minuta na 25 minuta postepeno dolazi do porasta temperature ulja što utječe na proces oksidacijskog kvarenja.

Na **Slici 6** vidljiv je utjecaj dodatka antioksidanasa (prirodni i sintetski) na održivost ili oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja chie nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja kod snage 300 W. Na slici se uočava kako primjena ekstrakta ružmarina značajno povećava

stabilnost ulja prema oksidacijskom kvarenju, dobivena je znatno niža vrijednost Pbr u odnosu na druge ispitivane antioksidanse.

Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja (180 W, 300 W, 450 W), kod konstantnog vremena od 5 minuta tretiranja, na održivost ili oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja sa i bez dodanog antioksidansa prikazan je na **Slici 7** i u **Tablici 11**.

Na **Slici 7** vidljivo je da porastom snage mikrovalnog zagrijavanja ulja chie (kontrolni uzorak) sa 180 W na 300 W i 450 W dolazi do porasta vrijednosti Pbr ulja, a to je rezultat porasta vrijednosti i temperature ulja tijekom 5 minuta tretiranja mikrovalnim zagrijavanjem uzoraka (**Tablica 11**).

Dodani ispitivani antioksidansi i kod ovog istraživanja utječu na porast otpornosti tj. stabilnosti ulja chie prema oksidacijskom kvarenju. Iz prikazanih rezultata u **Tablici 11** zapaža se da ekstrakt zelenog čaja (0,2 %) postiže najbolju zaštitu ovog ulja od oksidacijskog kvarenja kod porasta snage tijekom mikrovalnog zagrijavanja.

Dobra efikasnost zaštite ovog ulja od oksidacije postignuta je i dodatkom ekstrakta ružmarina OxyLessCs (0,2 %) i propil galata (0,01 %).

Primjena ekstrakta nara (0,2 %) u ulju chie neznatno utječe na stabilnost ulja, postignuta je malo niža vrijednost Pbr (0,94 mmol O₂/kg) nakon tretiranja kod 450 W u odnosu na kontrolni uzorak bez dodanog antioksidansa gdje je Pbr 0,97 mmol O₂/kg ulja.

Također se zapaža da se porastom snage mikrovalnog zagrijavanja povećava i temperatura ulja tijekom 5 minuta tretiranja uzoraka koja utječe na brzinu oksidacijskog kvarenja.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja utjecaja mikrovalnog zagrijavanja i dodatka antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti ili održivosti hladno prešanog ulja chie mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Ispitivano hladno prešano ulje chie je dobro kvalitete, osnovni parametri kvalitete su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima.
2. Povećavanjem vremena trajanja mikrovalnog zagrijavanja ulja chie, kod snage 300 W, dolazi do porasta vrijednosti peroksidnog broja, a to rezultira smanjenjem stabilnosti (održivosti) ulja.
3. Korišteni prirodni i sintetski antioksidansi pridonose većoj oksidacijskoj stabilnosti ulja chie.
4. Dodatak ekstrakta ružmarina OxyLess CS (0,2 %) značajno povećava stabilnost ulja tj. otpornost prema oksidacijskom kvarenju tijekom porasta vremena trajanja mikrovalnog zagrijavanja.
5. Ekstrakt zelenog čaja (0,2 %) pokazuje veću zaštitu ulja chie od oksidacijskog kvarenja u odnosu na dodatak ekstrakta nara (0,2 %) i propil galata (0,01 %).
6. Primjena ekstrakta nara (0,2 %) osigurava zanemarivo malu efikasnost zaštite ulja chie od oksidacije.
7. Snaga mikrovalnog zagrijavanja, kod konstantnog vremena trajanja tretiranja ulja, utječe na promjenu stabilnosti ulja chie.
8. Porastom snage mikrovalnog zagrijavanja povećava se temperatura tretiranog ulja chie sa i bez dodanog antioksidansa što rezultira porastom Pbr ulja.
9. Mikrovalnim zagrijavanjem ulja chie kod 450 W, dodatkom ekstrakta zelenog čaja postiže se efikasnija zaštita ulja od oksidacije u odnosu na druge ispitivane antioksidanse.

7. LITERATURA

Mateja Matić, Utjecaj antioksidanasa i mikrovalnog zagrijavanja na održivost ulja chie

Ahn H , Kim J, Jo C, Kim M, Byun M: *Comparison of irradiated phytic acid and other antioxidants for antioxidant activity*. Food Chemistry 88, 2004.

Ahn JH, Kim YP, Seo EM, Choi YK, Kim HS: *Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil*. Journal of Food Engineering 84, 2008.

Albert CM, Oh K, Whang W, Manson JE, Chae CU, Stampfer MJ, et al.: *Dietary alpha-linolenic acid intake and risk of sudden cardiac death and coronary heart disease*. Circulation, 2005.

Álvarez-Chávez LM, Valdivia-López MA, Alberto-Juárez ML, Tecante A: *Chemical characterization of the lipid fraction of mexican chia seed (Salvia hispanica L.)*. Int. J. Food Prop. , 2008.

Antolovich M, Prenzler P, Patsalides E, McDonald S, Robards K: *Methods for testing antioxidant activity*. School of Science and Technology, Charles Sturt University, Wagga, 2001.

Ayerza R: *Oil Content and fatty acid composition of Chia (Salvia hispanica L.) from five northwestern locations in Argentina*. J. Am. Oil Chem. Soc. 72. , 1995.

Ayerza R, Coates W: *Composition of chia (Salvia hispanica) grown in six tropical and sub-tropical ecosystems of South America*. Tropical Science, 2004.

Ayerza R, Coates W: *Protein content, oil content and fatty acid profiles as potential criteria to determine the origin of commercially grown chia (Salvia hispanica L.)*. The University of Arizona, Office of Arid Lands Studies, Tuscon, USA, 2011.

Ayerza R, Coates W, Lauria M: *Chia seed (Salvia hispanica L.) as an w-3 fatty acid source for broilers: influence on fatty acid composition, cholesterol and fat content of white and dark meats, growth performance, and sensory characteristics*. Poultry Science, 2002.

Bera D, Lahiri D, Nag A: *Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparasion with synthetic antioxidants*. Journal of Food Engineering, 2006.

Bockisch M: *Fats and Oils Handbook*. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.

Cahill J: *Ethnobotany of chia, Salvia hispanica L. (Lamiaceae)*. Econ. Bot. 57(4), 2003.

Capitani MI, Spotorno V, Nolasco SM, Tomás MC: *Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (Salvia hispanica L.) seeds of Argentina*. LWT - Food Sci. Technol. , 2012.

- Curaković M, Lazić V, Gvozdanović J: *Osnovne karakteristike ambalažnih materijala za pakovanje ulja*. Zbornik radova, Budva, 1996.
- Coates W, Ayerza R: *Production potencial of chia in northwestern Argentina*. Industrial Crops and Products, 1996.
- Commission of the European Communities: Commission Regulation (EC) 827/2009. Official J. European Union 52: 12-13., 2009.
- Cvejanov S: *Prehrambena tehnologija*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 1997.
- Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Bemust, Sarajevo 2008.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, 2005.
- Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja*. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2000.
- Espin JC, Soler – Rivas, Wicher HJ: *Characterization of total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2,2 – diphenyl – 1 – picrylhydrazyl radical*. Journal of Agricultural food Chemistry, 2000.
- European Food Safety Authority: *Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the presence of trans fatty acids in foods and the effect on human health of the consumption of trans fatty acids*. EFSA Journal 81,1-49, 2004.
- European Food Safety Authority: *Opinion on the safety of 'Chia seeds (Salvia hispanica L.) and ground whole Chia seeds' as a food ingredient, Scientific Opinion of the Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies*. EFSA Journal 996, 1-26, 2009.
- Frankel EN: *Lipid Oxidation*. The Oily Press, Dundee, 1998.
- Garg ML, Wood LG, Singh H, Moughan PJ: *Means of delivering recommended levels of long chain n-3 polyunsaturated fatty acids in human diets*. Journal of Food Science, 71, 2006.
- Gramza A, Khokhar S, Yoko S, Gliszczynska-Swiglo A, Hes M, Korczak J: *Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content*. European Journal of Lipid Science and Technology 108, 2006.
- Hrvatski zavod za norme: *Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje količine netopljivih nečistoća*. HRN EN ISO 663:1992.

Mateja Matić, Utjecaj antioksidanasa i mikrovalnog zagrijavanja na održivost ulja chie

Hrvatski zavod za norme: *Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje kiselinskog broja i kiselosti*. HRN EN ISO 660:1996.

Hrvatski zavod za norme: *Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje peroksidnog broja, Jodometrijsko određivanje točke završetka*. HRN EN ISO 6885:2007.

ISO 6885: *Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje anisidinskog broja*, 2006.

Ixtaina VY, Nolasco SM, Tomás MC: *Physical properties of chia (Salvia hispanica L.) seeds*. Ind. Crops Prod. 28(3), 2008.

Ixtaina VY, Capitani MI, Nolasco SM, Tomás MC: *Caracterización microestructural de la semilla y el mucílago de chia (Salvia hispanica L.)*. In Proc. XXVIII Congreso Argentino de Química. Buenos Aires, Argentina: Asociación Química Argentina, 2010.

Klapec T: *Opasnosti vezane uz hranu, kemijske i fizikalne opasnosti*. Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2014.

Lovrić T: *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*. Hinus Zagreb, 2003.

Merrill LI, Pike OA, Ogden LV: *Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants*. Journal of the American Oil Chemists Society 85, 2008.

Ministarstvo MPRR: *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Narodne novine 41/12.

Ministarstvo MZSS: *Pravilnik o prehrambenim aditivima*. Narodne novine 64/10.

Mokrovčak Ž, Rade D, Štrucelj D: *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*. Durieux, Zagreb, 2001.

Nijveldt RJ, van Nood E, van Hoorn EC, Boelens PG, van Norren K, van Leeuwen PA: *Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications*. The American Journal of Clinical Nutrition, 74, 2001.

O'Brien RD: *Fats and Oils: Formulating and processing for Application*. CRC Press, Washington, 2004.

Odak I: *Utjecaj antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja konoplje*, diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, listopad, 2013.

Oštrić – Matijašević B, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti*. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, 1980.

- Pan Y, Zhang X, Wang H, Liang Y, Zhu J, Li H, Zhang Z, Wu Q: *Antioxidant potential of ethanolic extract of Polygonum cuspidatum and application in peanut oil*. Food Chemistry 105, 2007.
- Rac M: *Ulja i masti*. Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd, 1964.
- Reyes-Caudillo E, Tecante A, Valdivia-López MA: *Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (Salvia hispanica L.) seeds*. Food Chemistry, 107, 2008.
- Ročak T: *Osnovne kemijske analize kakvoće istarskih maslinovih ulja*, diplomski rad. Agronomski fakultet, Zagreb, siječanj 2005.
- Sadadinović J, Mičević S, Đonlagić N, Topčagić R, Berbić Z: *Praćenje oksidacione stabilnosti masti, maslaca i kravljeg masla diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC)*. Mljekarstvo 55 (3), 2005.
- Shi H, Noguchi N, Niki E: *Introducing naturale antioxidants. U Antioxidants in food*. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (ur.), Woodhead Publishing Ltd, 147-158, 2001.
- Stanojević Lj, Stanković M, Nikolić V, Nikolić Lj, Ristić D, Čanadanovic-Brunet J, Tumbas V: *Antioxidant Activity and Total Phenolic and Flavonoid Contents of Hieracium pilosella L. Extracts*, Sensors 9, 2009.
- Stanojević LjP, Zdravković AS, Stanković MZ, Cakić MD, Nikolić VD, Ilić DP: *Antioksidativna aktivnost vodeno-etanolnih ekstrakata iz lista koprive (Urtica dioica L.)*. Savremene tehnologije 2, 2013.
- Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyu*. Nakladni zavod Znanje, Zagreb 1972.
- Taga MS, Miller EE, Pratt DE: *Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 61, 928–932., 1984.
- Thomas MJ: *The role of free radicals and antioxidants: how do we know that they are working?* Critical Reviews in Food Science and Nutrition 35 (1/2), 1995.
- Volmut K: *Utjecaj propil galata i ekstrakta ružmarina na oksidacijsku stabilnost smjese biljnih ulja*. Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, Osijek, specijalistički rad, 2010.
- Yanishlieva-Maslarova NV, Heinonen IM: *Sources of natural antioxidants: vegetables, fruits, herbs, spices and teas. U Antioxidants in food*. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (ur.), Woodhead Publishing Ltd, 210-263, 2001.
- Yanishlieva, Nedyalka V, Marinova, Emma M: *Stabilisation of edible oils with natural antioxidants*. European Journal of Lipid Science and Technology 103, 2001.